

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ МАТРИЦЫ ИЗ ЭЛЕКТРОДА С НАСАДКОЙ

В.Г.Пименов, А.В.Бондаренко

*Институт химии высокочистых веществ РАН
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, Тропинина, 49
pim@ihps.nnov.ru, bon_ko@mail.ru*

Поступила в редакцию 19 сентября 2001 г.

Предложен вариант методики атомно-эмиссионного анализа высокочистого мышьяка, позволяющий проводить концентрирование нелетучих примесей в кратере графитового электрода отгонкой матрицы в виде As_2O_3 из двух - и трёхграммовых навесок, характеризующийся низким значением поправки контрольного опыта. Предел обнаружения примесей распространённых элементов составил 10^{-7} - 10^{-8} мас. %, в том числе кремния - $4 \cdot 10^{-7}$ мас. %.

ANALYSIS OF HIGH-PURITY ARSENIC BY ATOMIC EMISSION METHOD WITH CONCENTRATION OF IMPURITIES BY SUBLIMATION OF THE MATRIX FROM ELECTRODE WITH WEIGHT
V.G.Pimenov, A.V.Bondarenko

A technique for atomic emission analysis has been developed with preconcentration of non-volatile impurities of 2-3 g weights of high-purity arsenic by sublimation of the matrix in graphite electrode cavity. The limit of detection for the impurities of common elements is in ppb range with 4 ppb for silicon.

Пименов Владимир Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам. директора Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: методы определения примесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектроскопия.

Автор 80 публикаций.

Бондаренко Андрей Витальевич – инженер лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: определение примесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Автор 4 публикаций.

В литературе представлено достаточно большое количество методик анализа высокочистого мышьяка, например [1-12]. Из приводимых результатов анализов [13-17] следует, что метрологические характеристики методик анализа не всегда удовлетворяют необходимым требованиям [4].

При анализе высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным (АЭ) методом трудности вызывает определение малых содержаний примесей распространённых элементов, особенно кремния [2-12]. При проведении АЭ-анализа мышьяка с предварительным концентрированием примесей лишь в трех из рассмотренных публикаций приведен предел обнаружения кремния. Его значение весьма велико из-за большой поправки контрольного опыта ($5 \cdot 10^{-5}$ мас. % [3], 10^{-5} - 10^{-6} мас. % [10, 11]) и находится на уровне предела обнаружения кремния в мышьяке прямым АЭ-методом

[12]. В остальных цитируемых работах данные о пределе обнаружения кремния не приводятся, по-видимому, по той же причине.

В [9] предложена методика АЭ-анализа мышьяка с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы в виде оксида мышьяка, позволяющая определять 34 примеси с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-6} мас. %. Как показывают приведенные в [9] данные (предел обнаружения примеси, оценка сходимости, проверка правильности и др.), эта методика является одной из лучших среди опубликованных, в первую очередь по пределам обнаружения. Однако, «... что касается кремния, то этот элемент не может быть определен на достаточно низком уровне из-за большого уровня поправки контрольного опыта» [9]. Авторы не рассматривают причины высокого фона по кремнию и другим распространённым

ным элементам, но достаточно подробное описание процедуры анализа позволяет сделать по нему поводу некоторые заключения, касающиеся других методик химико-спектрального анализа.

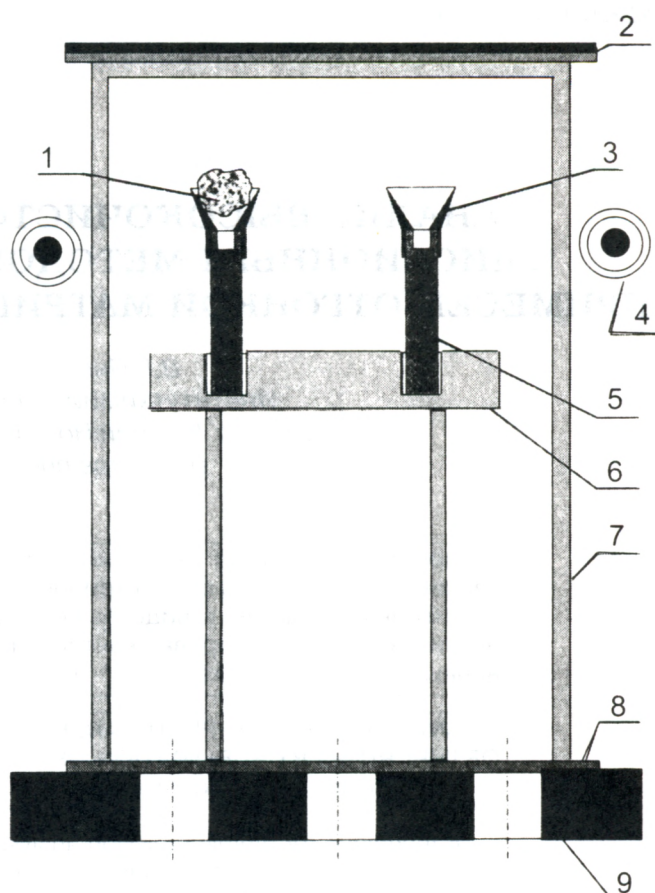
На наш взгляд, основными источниками примесей распространенных элементов, обнаруженных в контрольном опыте, кроме графитовых электродов, являются графитовый порошок, используемый в качестве коллектора примесей, поверхность кварцевой чашки, в которую его помещают, накладка из кварцевых трубок, служащая приемником оксида мышьяка. Заметное влияние может оказать загрязнение поверхности пробы при измельчении и перегрузках графитового порошка. В [10, 11] предложена методика АЭ-определения примесей с предварительным концентрированием в углубленной полости электрода для АЭ-анализа без использования графитового порошка [18]. В этом случае исходная масса аналитической навески мышьяка, помещаемой в полость диаметром 4 мм, составляла 0.5-1 г. Однако достаточно сложно придать аналитической навеске форму полости электрода, а также удалить поверхностные загрязнения после ее изготовления.

В настоящей работе предлагается метод атомно-эмиссионного анализа мышьяка с предварительным концентрированием, в которой рассмотренные факторы исключены или сведены к минимуму при одновременном увеличении аналитической навески до 2-3 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки для концентрирования примесей в электродах для АЭ анализа из больших навесок мышьяка отгонкой матрицы в форме оксида приведена на рисунке.

На фторопластовую подставку (9) с отверстиями для доступа воздуха укладывали ткань Петрянова (8) и устанавливали кварцевый колпак (7) цилиндрической формы. Вокруг колпака закрепляли нихромовый кольцевой нагреватель (4), заключенный в кварцевую трубку. Для более равномерного пространственного распределения температуры сверху устанавливали экран из листового полированного никеля (2). Внутри колпака помещали специальную подставку (6) для 20 электродов (5), выполненную из кварцевого стекла. Все кварцевые детали установки, как и внутренняя поверхность колпака, подвергались огненной полировке для удаления возможных микроскопических источников частиц диоксида кремния (трещин, сколов, рельефных неоднородностей малого масштаба с острыми выступами различной геометрии и т. п.).



Установка для отгонки мышьяка из электродов
1 - проба; 2 - металлический экран; 3 - воронка;
4 - нагреватель; 5 - графитовый электрод; 6 - кварцевая подставка; 7 - кварцевый колпак; 8 - ткань Петрянова; 9 - фторопластовая подставка

На электроды надевали насадки в виде воронок (3), изготовленные из графита марки МПГ-6. Это позволяло использовать аналитические навески массой 2-3 г и концентрировать примеси непосредственно в полости электрода, а после отгонки основы и снятия воронки выполнять анализ концентрата, испаряя примеси в дуговой разряд постоянного тока из кратера оптимальных размеров.

Нагревательное устройство обеспечивало достаточно равномерный нагрев электродов и воронок с образцами мышьяка. Предварительными измерениями установили, что значения температуры на внутренней стенке воронки, в полости электрода и на его боковой поверхности различались не более чем на 3-5 градусов. Различия температур электродов, установленных в центре и на периферии подставки, также не превышало 5 градусов. Такие условия обеспечивали практически одинаковую отгонку матрицы из всех электродов и исключали осаждение оксида мышьяка на графитовые электроды.

Анализ выполняли следующим образом. Контрольный опыт проводили на пустых электродах.

сопровождавших электроды с навесками проб и образцов сравнения на всех стадиях анализа. Пробы мышьяка с момента их получения до проведения анализа хранили в вакуумированных стеклянных ампулах. Ампулы вскрывали непосредственно перед проведением анализа. Аналитические навески отделяли, раскалывая пробы мышьяка по плоскостям спайности, промывали азотной кислотой, водой и ацетоном. Работу вели в шкафу класса 100 в ламинарном потоке очищенного от пыли воздуха. Полученные кусочки мышьяка помещали при помощи пинцета с фторопластовыми наконечниками в предварительно взвешенные электроды с надетыми на них воронками и снова взвешивали. Массу навески находили по разности. Затем электроды с навесками мышьяка устанавливали на подставку, накрывали колпаком и включали нагрев. Поверхность проб окислялась кислородом воздуха. Образовавшийся летучий оксид мышьяка сублимировался, а затем оседал на холодных стенках колпака, преимущественно в нижней его части. В процессе отгонки происходило уменьшение навески, в результате чего она, в конце концов, попадала в кратер электрода, откуда и происходила окончательная отгонка матрицы. По нашему предположению, поверхность электрода являлась коллектором примесей. В итоге нелетучие в этих условиях примеси концентрировались в кратере электрода.

При образовании оксида содержание кислорода под колпаком уменьшалось, что вело к понижению давления и к подсосу воздуха через отверстия в дне установки. Скорость потока воздуха при выбранном режиме отгонки мала ($\sim 0,1$ мл/(см²·с)), что обеспечивало практически полную очистку его от частиц аэрозолей [19]. Условия отгонки оксида мышьяка подбирали экспериментально. При температуре 290°C время отгонки основы образцов массой 2 г составляло около 8 часов. Остаточная масса основы в электроде не превышала 10^{-5} г, что не влияло на величину аналитического сигнала. Электроды с концентратом примесей перемещали к спектральному прибору в специальном герметичном контейнере, изолирующем их от внешней среды.

Для подготовки аппаратуры использовали реактивы и дистиллированную воду, дополнительно очищенные непосредственно перед анализом дистилляцией без кипения в кварцевом [20] или фторопластовом аппарате [21]. Внутреннюю поверхность колпака, все элементы установки и транспортный контейнер промывали в дистиллированной воде и просушивали. Графитовые воронки в течение 1 часа выдерживали в концентрирован-

ной азотной кислоте, промывали 7-8 раз дистиллированной водой и высушивали в форвакууме.

В работе использовали графитовые электроды для АЭ анализа марки ЕС-12 производства ЗАО "ГРАФИ" с содержанием примесей, мас. %: $7 \cdot 10^{-6}$ Si, $9 \cdot 10^{-7}$ Al, $5 \cdot 10^{-6}$ Ca, $2 \cdot 10^{-6}$ Fe, $1 \cdot 10^{-6}$ Mn, менее $1 \cdot 10^{-6}$ Mg, менее $1 \cdot 10^{-5}$ Cu, менее $1 \cdot 10^{-6}$ Ti, V (паспортные данные). Дополнительную очистку графитовых электродов проводили путем предварительного обжига в дуге постоянного тока 18 А в течение 20 с. Концентрат примесей анализировали дуговым спектрографическим методом с регистрацией излучения прикатодного слоя плазмы спектрографом СТЭ-1 (дуга постоянного тока 13 А, экспозиция 15 с, фотопластинки ПФС-02 чувствительностью 10 единиц ГОСТа) [22] или с введением носителя [9]. Спектрограммы фотометрировали на микрофотометре ИФО-451.

Градуировочные графики строили в координатах $\Delta S - \lg m$, где $\Delta S = S_{\text{ис}} - S_{\text{но}}$ – разность почернений линии примеси в спектре электрода с образцом сравнения, включая загрязнения, и в контрольном опыте; m – масса примеси в электроде, г. Использовали следующие образцы сравнения (ОС): на основе графитового порошка, сухие остатки растворов ионов металлов, сухие остатки высокодисперсной взвеси кремния или диоксида кремния в смеси изопропилового спирта с водой. Применение последних связано с достаточно высоким содержанием примеси кремния в графитовом порошке.

Наибольшие трудности возникли при построении градуировочного графика для определения нанogramмовых количеств кремния, поэтому ниже на примере этой примеси рассмотрена оценка предела обнаружения и процедура приготовления ОС.

ОС на основе графитового порошка готовили путем разбавления стандартного образца состава графитового порошка СПГ-27 пр. и последовательно (за три раза) получаемых образцов графитовым порошком "ос.ч. 8-4". Разбавление и последующее хранение образцов осуществляли в закрывающихся фторопластовых флаконах с капилляром, позволяющим дозировать образец сравнения в кратер электрода без дополнительных приспособлений. Для достижения однородности распределения примесей смесь перемешивали в течение 5 часов в аппарате, обеспечивающем вращательно – колебательное перемещение флакона. Аналогичные операции проводили с контрольной навеской графитового порошка "ос.ч. 8-4", содержание кремния в ней составило $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, других распространенных примесей – не менее $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %. В электрод загружа-

ли 10–20 мг ОС. Таким образом был построен градуировочный график с экспериментальными точками от $1 \cdot 10^{-8}$ г кремния. Абсолютный предел обнаружения $m_{\min} = 3s_{\text{ко}}$, где $s_{\text{ко}}$ – стандартное отклонение количества примеси в контрольном опыте – оценили по градуировочным графикам. Минимальный значимый аналитический сигнал $\Delta S_{\min} = S_{\text{ос}} - S_{\text{ко}} = 3s_{\text{ко}}$, где $S_{\text{ос}}$, $S_{\text{ко}}$ – почернение линии примеси в спектре ОС и в контрольном опыте; $s_{\text{ко}}$ – стандартное отклонение количества примеси в контрольном опыте, соответствовало отклонению в примере с кремнием $6 \cdot 10^{-9}$ г.

ОС в виде высокодисперсной взвеси кремния или двуокиси кремния в смеси изопропилового спирта с водой готовили разбавлением головного образца с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ мас. % кремния и получаемых последовательно за три раза. Пипеточным дозатором марки «Eppendorf» 3130 вносили в кратер электрода 10–20 мкл взвеси и высушивали под ИК лампой. В контрольном опыте дозировали в электрод смесь изопропилового спирта с водой без кремния ($m_{\text{ко}} = 1 \cdot 10^{-9}$ г). Минимальный значимый аналитический сигнал соответствовал пределу обнаружения кремния $m_{\min} = 2 \cdot 10^{-9}$ г.

ОС в виде ионов металлов (Al, Cd, Mn, Zn, Fe, Cu, Mo, Pb, Co, Ni) готовили последовательным разбавлением за три раза водой стандартного образца КС-1 (АО «ЭКРОС») и при добавлении азотной кислоты для стабилизации. Калибровочной кварцевой пипеткой с вытянутым капилляром или пипеточным дозатором марки «Eppendorf» 3130 вносили в кратер электрода 10–20 мкл ОС. В контрольном опыте дозировали в электрод воду с добавлением азотной кислоты, которые прошли аналогичные ОС операции. Пределы обнаружения примесей оценили подобно описаным выше.

Градуировочные графики в пределах стандартного отклонения результатов совпадали для всех

типов ОС.

Определение количества примесей в электроде после отгонки навески и в контрольном опыте проводили по градуировочному графику. Результат анализа рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m - m_{\text{ко}}}{M} \cdot 100\%$$

где C – концентрация примеси в пробе, мас. %; M – масса аналитической навески, г; m , $m_{\text{ко}}$ – количество примеси в электроде (включая загрязнения) после отгонки аналитической навески и в контрольном опыте соответственно, найденное графически, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Почернение линий Si, Fe, Mg, Na, Ca в спектре электродов с сконцентрированными примесями аналитических навесок массой 2 г значимо превышало почернение линий в спектрах сопровождавших их «пустых» электродов (контрольный опыт) для всех проб высокочистого мышьяка, имеющихся в нашем распоряжении. Причиной этого могли быть загрязнения поверхности навесок из-за недостаточно эффективной ее очистки перед анализом или во время его проведения, что не учитывалось постановкой контрольного опыта. Для оценки величины поверхностных загрязнений в электроды помещали монокристаллические навески и навески, набранные из мелких кусочков пробы ($m = 1$ г, $C_{\text{Si, Fe, Mg, Ca, Na}} \leq 5 \cdot 10^{-6}$ мас. %), проводили отгонку основы и определение примесей. Результаты определения не зависели от площади поверхности навесок, что свидетельствует об отсутствии значимого влияния поверхностных загрязнений на получаемые результаты.

Оценку сходимости провели, получив 11 результатов параллельных определений содержания примесей в пробе высокочистого мышьяка (табл. 1).

Таблица 1

Сходимость результатов определений

Примесь	Результаты единичных определений, $C \cdot 10^6$ мас. %											\bar{C}	S_r
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
Si	1,9	2,3	2,0	1,9	1,5	1,0	0,9	1,6	0,4	2,0	1,5	1,5	0,38
Fe	22	18	30	15	20	30	20	23	20	25	30	23	0,23
Mg	3	5	4	5	6	4	5	2	6	5,5	4	4,5	0,28
Ca	50	30	40	50	30	40	30	40	20	30	40	36,4	0,25
Pb	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,3	0,2	0,4	0,5	0,4	0,29
Al	22	25	20	16	20	30	20	14	17	20	22	20,5	0,21
Cu	0,1	0,25	0,2	0,3	0,2	0,2	0,15	0,2	0,3	0,22	0,25	0,22	0,28
Sn	6	9	10	9	10	7	10	10	9	6	7	8,5	0,19
Cr	7	8,5	9	7	9	5	9,5	9	5	6	7	7,5	0,22

Для примеси Si оценка сходимости проведена по результатам анализа четырёх проб с разной концентрацией Si. Сходимость результатов параллельных определений характеризуется относительным стандартным отклонением 0,12–0,6 в зависимости от концентрации кремния в пробе (табл.2). Содержание других примесей в имею-

щихся в нашем распоряжении пробах мышьяка было меньше их ПО, поэтому сходимость результатов оценили по ОС, внесенным в электроды с навесками As. Относительное стандартное отклонение также не превышало 0,6 для количеств примесей, близких к пределу обнаружения.

Сходимость результатов определений кремния

Таблица 2

Номер пробы	Аналитическая навеска, г	Результаты единичных определений, $C \cdot 10^6$ мас. %											\bar{C}	S_r
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
1	2-3	0,4	1,1	0,4	0,6	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,5	0,9	0,5	0,56
2	2	1,9	2,3	2,0	1,9	1,5	1,0	0,9	1,6	0,4	2,0	1,5	1,5	0,38
3	2	15	17	18	17	11	16	13	14	15	17	13	15	0,14
4	0,5	46	45	60	40	52	48	60	54	61	55	51	52	0,13

Варьирование массой аналитической навески (М) одного и того же образца мышьяка приводило к соответствующему изменению количества примесей (m), сконцентрированных в электроде

(табл.3). Практическое совпадение значений, определенных из разных навесок, свидетельствует о правильности результатов анализа по предлагаемой методике.

Таблица 3
Проверка правильности результатов анализа варьированием массы аналитических навесок

Примесь	Опыты			
	Без насадок		С насадками	
	$(C \pm \Delta C) \cdot 10^6$ мас. %	S_r	$(C \pm \Delta C) \cdot 10^6$ мас. %	S_r
Si	1,5±0,3	0,27	1,8±0,3	0,14
Fe	20±4	0,3	23,0±3,6	0,23
Al	19±4	0,32	20,5±3,0	0,21
Mg	6,0±1,3	0,34	4,5±0,8	0,28
Ca	30±6	0,31	36,0±6,3	0,25
Sn	10±2	0,29	8,4±1,1	0,19
Pb	0,59±0,12	0,32	0,40±0,08	0,29
Cr	10±2	0,31	7,5±1,2	0,22
Cu	0,16±0,04	0,33	0,22±0,04	0,28
M_{As} , г	0,3		2	

Примечание. В опытах "Без насадок" аналитическую навеску помещали непосредственно в полость электрода; в опытах "С насадками" – в воронку; доверительный интервал рассчитан для доверительной вероятности $P=0,95$, $n=11$.

Сравнение полученных нами результатов определения примесей в мышьяке особой чистоты с результатами АЭ-анализа (концентрирование и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП)), проведенное в НИИ-МЭТ и лазерной масс-спектрометрией (ИХВВ РАН) показало, что результаты согласуются (табл.4).

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует, что систематическая погрешность при определении содержания примесей в мышьяке не превышает случайную.

Предел обнаружения примесей, оцененный по 3s-критерию для аналитической навески 2 г, представлен в табл.5.

Таблица 4

Проверка правильности сопоставлением результатов анализа мышьяка, полученных различными методами, мас. %

Примесь	ХАЭ		ЛМС
	Дуга (ИХВВ РАН)	ИСП(НИИМЭТ)	ИХВВ РАН
Si	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Mg	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$\leq 7 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$
Al	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	не опр,
Mn	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Co	$< 8 \cdot 10^{-7}$	не определено	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$< 7 \cdot 10^{-7}$	не определено	$< 4 \cdot 10^{-5}$
Cu	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-5}$
Ag	$< 6 \cdot 10^{-9}$	не опр,	$< 6 \cdot 10^{-5}$
Sn	$< 8 \cdot 10^{-8}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$< 4 \cdot 10^{-8}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$< 9 \cdot 10^{-5}$
Bi	$< 1 \cdot 10^{-7}$	не определено	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-6}$	не определено	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Na	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 5

Пределы обнаружения примесей в мышьяке (аналитическая навеска 2 г)

Примесь	C_{\min} , мас. %
Si	$4 \cdot 10^{-7}$
Fe	$4 \cdot 10^{-8}$
Al	$5 \cdot 10^{-8}$
Mg	$3 \cdot 10^{-8}$
Ca	$5 \cdot 10^{-7}$
Sn	$4 \cdot 10^{-8}$
Pb	$2 \cdot 10^{-8}$
Cr	$5 \cdot 10^{-8}$
Ni	$3 \cdot 10^{-7}$
Mn	$5 \cdot 10^{-9}$
Cu	$5 \cdot 10^{-9}$
Na	$5 \cdot 10^{-7}$
Bi	$5 \cdot 10^{-8}$
Ag	$3 \cdot 10^{-9}$
Co	$4 \cdot 10^{-7}$
Ti	$5 \cdot 10^{-7}$
V	$5 \cdot 10^{-7}$
Mo	$4 \cdot 10^{-7}$
Cd	$4 \cdot 10^{-7}$
Sb	$3 \cdot 10^{-7}$

Предел обнаружения примесей, в том числе и распространённых элементов, составил 10^{-7} -

10^{-9} мас. %. Относительное стандартное отклонение - не более 0.6.

ЛИТЕРАТУРА

- Немодрок А.А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 224 с.
- Масленников Б.М., Романова Л.В. Спектральное и химико-спектральное определение меди, железа, сурьмы и фосфора в мышьяке // Методы анализа веществ высокой чистоты / Под ред. И.П. Алимари-на. М.: Наука, 1965. С. 228-230.
- Романова Л.В., Преображенская А.С., Масленников Б.М. // Техническая и экономическая информация. Сер. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. Вып. 10. М.: НИИТЭ-ХИМ, 1969. С. 12.
- ОСТ 6-12-112-73. Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений ос.ч. М.: Министерство химической промышленности, 1973. С. 17.
- Спектрографический анализ мышьяка высокой чистоты / А.И. Маслова, Н.В. Трофимов, Л.В. Романова, Л.М. Новоселова // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1982. С. 73.
- Спектральный метод анализа мышьяка высокой чистоты после химического концентрирования примесей / С.М. Солодовник, В.Г. Горюшина, В.Д. Бродская, М.И. Назарова, В.К. Лушина // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22, № 7. С. 1054-1057.
- Экстракционно-спектральный метод анализа металлического мышьяка / В.С. Власов, Г.Д. Попова, Г.В. Крас-

- никова, И.Г. Юделевич // Завод. лаб. 1973. Т. 39, № 9. С. 1048-1050.
- Отмахов З.И., Чашина О.В., Слезко Н.И. Применение ионообменных смол для концентрирования примесей в мышьяке и трихлориде мышьяка // Там же. 1969. Т. 35, № 6. С. 685-687.
- Атомно-эмиссионное определение примесей в высокочистом мышьяке с предварительной отгонкой основы в виде оксида / И.Р. Шелпакова, А.Э. Рос-син, Т.А. Чанышева, О.И. Щербакова, В.Г. Крючков // Высокочистые вещества. 1991. № 5. С. 170-175.
- Бондаренко А.В., Мишина Е.И., Пименов В.Г. Определение примеси кремния в высокочистом мышьяке атомно-эмиссионным методом с предварительным концентрированием примесей в электроде // Тезисы докл. IV конф. мол. ученых. Н. Новгород, 1999. С. 197.
- Гайворонский П.Е., Пименов В.Г., Мишина Е.И. Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с предварительным концентрированием примесей в электроде // Тезисы докл. X конф. по химии высокочистых веществ. Н. Новгород, 1995. С. 189.
- Карпель Н.Г., Шапарова В.В., Штиф С.Л. Спектральное определение примесей в мышьяке, арсениде галлия и карбиде кремния // Методы анализа ве-

ществ высокой чистоты / Под ред. И.П.Алимарина. М.: Наука, 1965. С.224-228.

13. Пашков В.М. Глубокая очистка мышьяка методом направленной кристаллизации // Высокочистые вещества. 1988. №1. С.123-126.

14. Сорбционная очистка мышьяка продуктами гидролиза трихлорсилана /Э.П.Бочкарёв, Н.Л.Ополченова, В.Д.Савин, Р.И.Цанава//Там же. 1989. № 1. С.73-77.

15. Получение особо чистого мышьяка в замкнутом сорбционно-сублимационно-кристаллизационном цикле / В.П.Веденеев, З.Г.Гварамия, О.Ш.Гогишвили, С.П.Лалыкин, В.А.Нечепуренко, А.П.Прохоров, Г.Н.Самойленко, Г.А.Фокин // Там же. 1993. №2. С.62-67.

16. Некоторые аспекты получения монокристаллов полупроводникового арсенида галлия высокой чистоты. II. Анализ чистоты исходных материалов /А.В.Марков, И.С.Арефьев, Ю.Н.Большева, Г.Ц.Кардава, В.Б.Освенский, А.М.Носовский//Там же. 1993. №1. С.90-95.

17. Сапрыкин А.И., Ненашев Б.Г. Контроль глубокой очистки мышьяка методом искровой масс-спектрометрии // Там же. 1993. №2. С.91-97.

18. Пименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. Автоклавное вскрытие проб в электроде при химико-спектральном анализе кварца // Завод.лаб. 1984. Т. 50, № 2. С.36.

19. Очистка технического мышьяка сублимацией в вакууме / Э.Г.Жуков, С.В.Николашин, А.А.Бабицына, Е.С.Поллуляк, В.А.Федоров // Высокочистые вещества. 1995. №5. С.49-54.

20. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей // Завод.лаб. 1984. Т.50, №6. С.20-21.

21. Пименов В.Г. Анализ высокочистого кварцевого стекла методом атомно-эмиссионной спектроскопии с предварительным автоклавным концентрированием примесей в электроде: Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Институт химии АН СССР, 1985. 194 с.

22. Шишов В.Н., Пименов В.Г., Гордеев А.М. Использование прикатодного эффекта плазмы дугового разряда для снижения абсолютного предела обнаружения атомно-эмиссионного анализа // Высокочистые вещества. 1989. №4. С.214-219.

* * * * *